

文章编号: 1003-1480 (2020) 06-0026-04

PDA@Cu(N₃)₂ 核壳结构起爆药的制备及表征

耶 金, 杨 娜, 程彦飞, 王 煜, 马海霞, 郭兆琦

(西北大学化工学院, 陕西 西安, 710069)

摘 要: 为了降低叠氮化铜的感度, 扩展其在火工品中的应用, 以水为溶剂合成了纳米叠氮化铜, 再采用原位反应的方法在叠氮化铜表面包覆聚多巴胺 (PDA), 获得具有不同 PDA 含量的 PDA@Cu(N₃)₂ 核壳结构起爆药。利用 X-射线衍射(XRD)和 FT-IR 表征了不同 PDA 用量时 PDA@Cu(N₃)₂ 的结构; 采用扫描电镜研究了 PDA@Cu(N₃)₂ 的形貌和尺寸, 并利用能谱和 XPS 分析了元素组成; 此外, 利用 DSC 研究了 PDA@Cu(N₃)₂ 的热分解行为。结果表明: 随多巴胺用量的增加, PDA@Cu(N₃)₂ 的 X-射线衍射峰强度发生改变, 叠氮基团的特征红外吸收峰强度呈现逐渐降低的趋势; 所得叠氮化铜主要为粒径数百纳米的片状结构, 其中还有粒径几十纳米的颗粒, 但都有明显棱角; PDA@Cu(N₃)₂ 的热分解温度随多巴胺用量的增加略有提高。

关键词: 叠氮化铜; 多巴胺; 起爆药; 核壳结构

中图分类号: TQ564 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2020.06.007

Preparation and Characterization of PDA@Cu(N₃)₂ Core-shell Primary Explosive

YE Jin, YANG Na, CHENG Yan-fei, WANG Yu, MA Hai-xia, GUO Zhao-qi

(School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an, 710069)

Abstract: In order to desensitize the mechanical sensitivity of copper azide and develop its application to pyrotechnics, the copper azide was synthesized in water firstly, then poly-dopamine (PDA) was coated on surface of copper azide in situ yielding PDA@Cu(N₃)₂ core-shell explosive. The structure of PDA@Cu(N₃)₂ was determined by powder X-ray diffraction (XRD) and FT-IR. While the morphology and particle sizes were characterized by using scanning electron microscopy (SEM). The thermal decomposition behaviors of PDA@Cu(N₃)₂ with different content of PDA were studied by DSC technics. The results show that the X-ray diffraction peak intensities of PDA@Cu(N₃)₂ change with increasing PDA content. The FT-IR absorption intensities of azide group decrease with increasing PDA content. Cu(N₃)₂ synthesized in pure water has flaky morphology with diameter of hundreds nanometers. Meanwhile, small particles with diameter of tens nano meters appear in 4 samples and all particles have sharp edges. The thermal decomposition temperatures of PDA@Cu(N₃)₂ rise with increasing PDA content.

Key words: Copper azide; Dopamine; Primary explosive; Core-shell structure

起爆药作为弹药系统中最敏感的化学能源, 是一种高敏感性、高安全性、高可靠性和高反应速度的亚稳态材料。当前广泛应用的叠氮化铅和三硝基间苯二酚铅具有良好的起爆性能和适宜的感度, 但由于含有毒的铅元素, 难以满足含能材料对绿色、环保的要求

^[1]。此外, 这两种起爆药起爆 CL-20 等高能密度材料的最小装药量较高, 难以符合 MEMS 等新型火工品对装药量的要求。叠氮化铜是一种高度敏感且具有极高起爆威力的高能材料^[2], 起爆 CL-20 的最小药量低至毫克级, 其所含铜元素毒性较小, 对人体健康和

收稿日期: 2020-10-10

作者简介: 耶金(1997-), 女, 硕士研究生, 主要从事含能材料的制备研究。

环境污染的影响较低,因此,叠氮化铜有望用作含铅起爆药的替代品,尤其是应用于MEMS火工品。

然而,叠氮化铜的机械感度和静电感度较高^[3],未经修饰改性难以直接应用于火工器件,使其在含能材料领域的应用受到限制。针对这一问题,Gerald Laib等^[4]发明的薄膜微起爆器中包含尺寸小于1mm的金属片(如铜片),将其与叠氮酸原位反应制备金属叠氮酸盐(叠氮化铜),可用作低成本安全MEMS器件,在低于1mJ能量刺激下即可引发爆炸。解瑞珍等^[5]采用电化学方法在 $\Phi 1.0\text{ mm}\times 1.0\text{ mm}$ 的硅片孔中沉积多孔铜,多孔铜与叠氮酸反应制备多孔叠氮化亚铜,装药量仅0.47mg即可起爆CL-20。张方等^[6]以阳极氧化铝(AAO)为模板制备了铜纳米线,采用相同反应将其转化为叠氮化铜,避免了操作大量敏感含能化合物带来的危险。Valarie Pelletier^[7]将叠氮化铜封装在由AAO模板制备的直径200nm的碳纳米管内,以降低其敏感性。采用上述方法制备叠氮化铜避免了体相方法的危险性,但实验操作繁琐。已有的研究表明多巴胺(DA)在弱碱性环境中能够发生自聚合,已应用于纳米铝粉、HMX等的包覆改性^[8-9]。

本研究采用一锅合成法将聚多巴胺包覆在纳米叠氮化铜表面,制备具有较低机械感度的核壳结构起爆药,分析了其结构、形貌和颗粒尺寸,以及热分解行为。此种核壳结构的叠氮化铜外层为不含能的聚多巴胺,能够显著降低叠氮化铜的敏感性,有望使体相制备的叠氮化铜在火工品中获得应用。

1 试验部分

1.1 材料与仪器

叠氮化钠,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;三水合硝酸铜,99%,萨恩化学技术(上海)有限公司;盐酸多巴胺,98%,阿拉丁;乙醇,分析纯,阿拉丁;羟胺,50wt.%水溶液,萨恩化学技术(上海)有限公司。理学SmartLab X-射线衍射仪;岛津IR-Affinity傅立叶变换红外光谱仪,采用ATR附件进行红外光谱测试;蔡司Sigma场发射扫描电镜;梅特勒托利多

DSC3热分析仪(氮气氛围,陶瓷坩埚,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)。

1.2 试验过程

称取0.176g(0.0027mol) NaN_3 溶于6.75mL水中,将此溶液转入50mL圆底烧瓶中搅拌5min。称取0.326g(0.00135mol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于3.75mL水中,并将该溶液缓慢滴入 NaN_3 水溶液中。滴加过程中可以观察到不断有黑色沉淀产生,搅拌反应30min。然后,称取0.005g盐酸多巴胺溶于18mL水和乙醇的混合溶剂($V_{\text{水}}:V_{\text{乙醇}}=1:2$)中,将其加入烧瓶,滴加过程中溶液颜色无变化。随后,往烧瓶内逐滴滴入0.5mL50%的羟胺水溶液,可以发现溶液颜色逐渐由黑色变成浅棕色。继续搅拌反应6h。反应结束后,用中速滤纸过滤,并用清水冲洗3次,自然晾干,得黄色粉末0.126g,记为样品2.5% $\text{PDA}@\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ 。其余3个样品的制备方法只需改变盐酸多巴胺的用量即可,产量相近,样品编号分别为5% $\text{PDA}@\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ 、10% $\text{PDA}@\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ 和15% $\text{PDA}@\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ 。

2 结果与讨论

2.1 不同多巴胺用量所得 $\text{PDA}@\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ 的结构分析

通过XRD谱图研究不同聚多巴胺含量对叠氮化铜结晶性的影响,如图1所示。由图1可以看出,当DA用量由2.5%增至10%时,叠氮化铜的结晶性逐渐变差,衍射峰变宽,DA用量为10%时 25° 之后的衍射峰消失。但DA量为15%时的衍射峰却与2.5%的相似,表明PDA对叠氮化铜纳米晶体的影响较复杂。

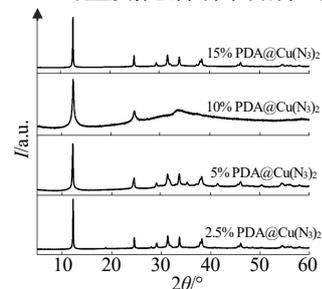


图1 不同多巴胺用量时 $\text{PDA}@\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ 的XRD图谱
Fig.1 XRD patterns of $\text{PDA}@\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ with different DA content

采用傅里叶变换红外光谱研究DA用量不同时纳米核壳结构的特征吸收光谱,由于叠氮化铜具有较高

的机械感度,采用 ATR 附件进行光谱数据采集。且采用 ATR 附件能够直接对比特征峰强度,避免采用 KBr 压片时由于样品用量的不同,难以由峰强度推断官能团含量。不同多巴胺用量时 PDA@Cu(N₃)₂ 的 FT-IR 图谱如图 2 所示。由图 2 可知,2 090 cm⁻¹ 处的中等强度吸收峰为叠氮基团的特征吸收,当纵坐标范围相同时,可发现随着 DA 用量的增加,叠氮基团的吸收峰强度逐渐降低,表明包覆层厚度逐渐增加。

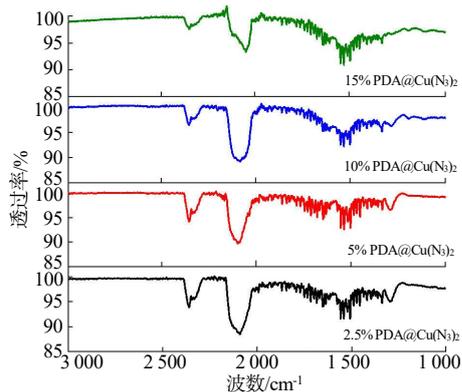


图 2 不同多巴胺用量时 PDA@Cu(N₃)₂ 的 FT-IR 图谱
Fig.2 FT-IR spectra of PDA@Cu(N₃)₂ with different DA content

2.2 微观形貌及元素组成表征

使用场发射扫描电子显微镜,将样品放大至 3 万倍观察其微观形貌,如图 3 所示。由图 3 可见不同 DA 用量的样品均主要呈片状结构,尺寸为几百纳米。但 4 个样品均含有几十纳米的小颗粒,但这些小颗粒仍有明显的棱角。

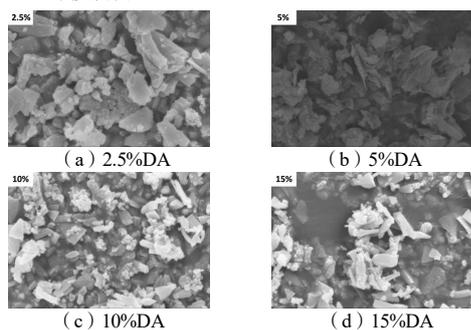


图 3 不同多巴胺用量时 PDA@Cu(N₃)₂ 的 SEM 图
(放大 3 × 10⁴ 倍)

Fig.3 SEM pictures of PDA@Cu(N₃)₂ with different DA content (magnified 3 × 10⁴ times)

采用能谱研究样品的元素组成,如表 1 所示。由表 1 可见随着 DA 用量的增加,C 元素的含量明显增多,而代表叠氮化铜含量的 Cu 元素的含量逐渐降低。纯 Cu(N₃)₂ 中 Cu 元素的含量为 43.05%,当 DA 用量为 15%时,降低为 21.67%,低于理论值 36.60%,表

明实际所得 PDA@Cu(N₃)₂ 中 PDA 的含量高于实验用量。导致这一结果的原因可能是,叠氮化铜的制备和 PDA 的包覆在同一反应器中先后进行,部分 Cu(II) 离子与多巴胺配位,生成小分子配合物,过滤时随滤液流失。

表 1 不同多巴胺用量时 PDA@Cu(N₃)₂ 的能谱测试结果 (%)

Tab.1 EDS elemental analyses of PDA@Cu(N ₃) ₂				
DA	2.5	5	10	15
C	14.90	19.51	25.19	38.79
N	10.41	17.33	19.58	13.25
O	31.00	25.90	27.65	27.65
Cu	37.69	37.26	27.57	21.67

采用 XPS 对样品的元素含量进行了分析,但由于 XPS 的分析深度只有约 10 nm,因而所得元素含量并不能代表样品整体的元素组成,4 个样品的 XPS 谱图几乎相同,2.5% PDA@Cu(N₃)₂ 的 XPS 全谱图见图 4,由图 4 可见样品中含有 Cu、N、C、O 元素,表明成功制备了核壳结构的 PDA@Cu(N₃)₂。

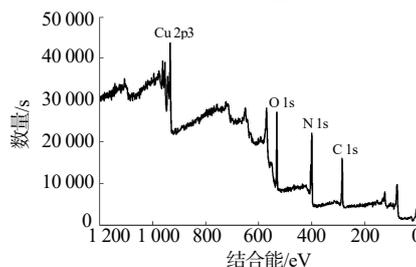


图 4 2.5% PDA@Cu(N₃)₂ 的 XPS 全谱图
Fig.4 XPS spectrum of 2.5% PDA@Cu(N₃)₂

2.3 热分解行为

由于叠氮化铜受热分解时的破坏威力很高,因此在进行 DSC 热分解研究时样品用量应尽可能少,实验用量约为 0.1mg, DSC 曲线如图 5 所示。

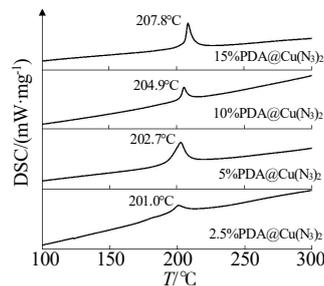


图 5 不同多巴胺用量时 PDA@Cu(N₃)₂ 的 DSC 曲线
Fig.5 DSC curves of PDA@Cu(N₃)₂ with different DA content

从图 5 可知,当 DA 用量为 2.5%时,热分解峰温与纯叠氮化铜分解峰温接近,为 201.0°C。随着 DA 用量的增加,热分解峰温逐渐推后至 207.8°C,但均维持了快速分解放热的反应特征。表明 PDA 的包覆能够提高叠氮化铜的热稳定性,但对其快速起爆的反

应行为影响较小。热分解峰温推后的可能原因是 PDA 延缓了热量向叠氮化铜的传递。

3 结论

(1) 采用一锅反应成功制备了核壳结构的 PDA@Cu(N₃)₂, 为片状结构, 尺寸从几十纳米至几百纳米, 且多巴胺用量不同对形貌基本无影响; 但多巴胺用量较多时, 纳米叠氮化铜的 X-射线衍射强度有所降低, 叠氮基团的特征红外吸收强度也相应降低。热分解行为研究结果表明, 随着多巴胺用量的增加, PDA@Cu(N₃)₂ 分解峰温推后, 表明包裹较厚 PDA 能够提升叠氮化铜的热稳定性。(2) 本研究采用羟胺溶液代替多数课题组使用的价格昂贵的缓冲溶液进行核壳结构的制备, 更有利于大量制备。(3) 后续需开展感度研究, 以及叠氮化铜球形化研究, 以获得感度更低的核壳结构起爆药。

参考文献:

- [1] 李娜,许建兵,叶迎华,等.三维多孔微纳米结构叠氮化铜的原位合成及表征[J].火炸药学报,2015,38(4):63-66.
- [2] Federoff B. T.,Aaronson H. A., Reese E. F., et al..The encyclopedia of explosives and related items[J]. Picatinny Arsenal, 1960(1): 532-534.
- [3] Matyas R., Pachman J. Primary explosives[M]. Berlin: Springer,2013.
- [4] Laib G. Integrated thin film explosive micro-detonator: US, 7322294B1[P]. 2008-01-29.
- [5] 解瑞珍,刘兰,任小明,等.硅基微雷管的原位装药及性能研究[J]. 兵工学报,2014,35(12):1972-1977.
- [6] Fang Zhang, Yanlan Wang, Yingwei Bai et al.. Preparation and characterization of copper azide nanowirearray[J]. Materials Letters,2012(89):176-179.
- [7] Pelletier V, Bhattacharyya S, Knoke I, et al.. Copper azide confined inside template carbon nanotubes[J]. Advanced Functional Materials,2010(20):3168-3174.
- [8] Xiaoxia Ma, Yuxiang Li, Iftikhar Hussain et al..Core-shell structured nanoenergetic materials: preparation and fundamental properties[J].Advanced Materials,2020,32(30):2001291.
- [9] 祝青,吴束力,肖春,等.仿生聚多巴胺对 HMX、TATB 和铝粉的界面性能改性[J].含能材料,2019,27(11):949-954.